

Série A : N° 1447
N° d'ordre : 2316

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TCHENG Da-Tchang

PREMIÈRE THÈSE : **Sur la constance du rapport du Protactinium à l'Uranium dans les minéraux radioactifs.**

DEUXIÈME THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 21 Décembre 1933 devant la Commission d'examen

M ^{me} P. Curie	Président
MM. G. Urbain	} Examineurs
A. Debierne	

PARIS

LES PRESSES MODERNES

45, RUE DE MAUBEUGE

—
1933

Série A : N° 1447

N° d'ordre : 2316

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

TCHENG Da-Tchang

PREMIÈRE THÈSE : **Sur la constance du rapport du Pro-
tactinium à l'Uranium dans les minéraux radioactifs.**

DEUXIÈME THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le Décembre 1933 devant la Commission d'examen

M^{me} P. Curie Président

MM. G. Urbain	} Examineurs
A. Debierne	

PARIS

LES PRESSES MODERNES

45, RUE DE MAUBEUGE

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen

C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire

M. MOLLIARD.

H. LE CHATELIER.

H. LEBESGUE.

A. FERNBACH.

A. LEDUC.

Professeurs honoraires.

Emile PICARD.

Rémy PERRIER.

Léon BRILLOUIN.

A. DERREIMS.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT..... Minéralogie.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND..... Chimie biologique.
Jean PERRIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformations.
A. COTTON..... Physique.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY..... Physique.
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. BÉNARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. GUILLIERMOND..... Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE..... Théories physiques.

Professeurs

E. PÉCHARD..... Chimie (Enseigt P.C.N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..... Pétrographie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
FOCH..... Mécanique expérimentale des fluides.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
PAUTHENIER..... Physique (P.C.N.).
VILLEY..... Mécanique physique et expérimentale.
LABROUSTE..... Physique du Globe.
FREUNDLER..... Chimie (P.C.N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
BOHN..... Zoologie (P.C.N.).
COMBES..... Sciences naturelles (P. C.N.).
GARNIER..... Mécanique rationnelle.
PÉRÉS..... Mécanique des fluides.
LAUGIER..... Physiologie générale.
TOUSSAINT..... Technique Aéronautique.
HACKSPILL..... Chimie (P.C.N.).
M. CURIE..... Physique (P.C.N.).

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A Madame Pierre CURIE

Respectueux hommage

A^{me}_{on} MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

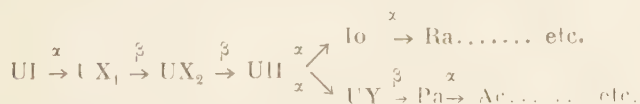
**Sur la constance du rapport
du Protactinium à l'Uranium
dans les minéraux radioactifs**

TCHENG Da-Tchang

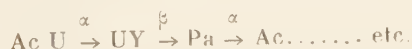
INTRODUCTION

Le protactinium fut découvert en 1918 par O. HAHN et L. MEITNER (1) en Allemagne et simultanément par F. SODDY et J. A. CRANSTON (2) en Angleterre. Il a été démontré que c'est la substance-mère de l'actinium. Il est présent dans tous les minéraux d'urane, mais sa relation de parenté avec la famille d'uranium-radium n'a pas encore été établie d'une façon définitive.

On admettait généralement que le protactinium dérive de UII par l'intermédiaire de UY. Selon cette hypothèse, UII subit une double transformation α , la grande majorité des atomes de UII donnent naissance à la série Io-Ra, le reste à la série de l'actinium :



Plus récemment, des considérations diverses conduisent plutôt à penser que la famille de l'actinium est indépendante de la famille de l'uranium-radium. Elle dérive d'un nouvel isotope d'uranium : actino-uranium ou UIII. Le schéma serait le suivant :



D'après l'ancienne hypothèse, l'actinium est un produit

(1) HAHN et MEITNER, *Phys. Z.*, 19, p. 208 (1918).

(2) SODDY et CRANSTON, *Proc. Roy. Soc., A.* 94, p. 384 (1918).

d'embranchement de la famille de l'uranium-radium ; dans les minéraux anciens inaltérés où l'uranium est en équilibre avec tous ses dérivés, il existerait donc un rapport constant entre les quantités d'un membre quelconque de la série de l'actinium et l'uranium. Ce rapport ne serait variable avec l'âge du minerai que pour les minéraux jeunes ou altérés, tout comme le rapport du radium à l'uranium.

Si comme on le pense maintenant, l'actinium dérive d'un nouvel isotope d'uranium, UIII, indépendant de UI, si on suppose que le mélange des isotopes UIII et UI a été réalisé d'une façon uniforme dès l'origine de leur formation, c'est-à-dire si la proportion relative de UIII à UI a été la même partout dans la nature (3), cette proportion relative quoique variable avec le temps, par suite de la différence des constances radioactives des deux isotopes, aura une valeur déterminée à une époque donnée pour tous les minéraux anciens non altérés, indépendamment de leur âge géologique ou de leur provenance géographique. On devra trouver un rapport constant entre les quantités d'un descendant quelconque de UIII et de UI.

Les auteurs anciens (Boltwood, Fussler, Meyer et Hess, Kirsch, etc) (4) se sont efforcés de déterminer le rapport de l'actinium à l'uranium ou de l'uranium Y à l'uranium dans les minéraux. Depuis la découverte du protactinium, nous avons un nouveau membre très important de la série de l'actinium à notre disposition. A cause de la longue durée de vie de cet élément, et par suite de son abondance

(3) Cette hypothèse est rendue probable par le fait que les poids atomiques chimiques des mélanges d'isotopes des corps stables, comme le chlore par exemple, ne dépendent pas des provenances.

M^{me} P. CURIE, *L'isotopie et les éléments isotopes*, Paris (1924).

(4) Bibliographie dans ST MEYER et E. v. SCHWEIDLER, *Radioaktivität*, Berlin (1927).

relativement plus grande dans les minéraux, la détermination du rapport en question est rendue plus commode.

JAMES E. WILDISH (5) a déterminé les quantités de protactinium et d'uranium dans cinq minéraux différents et a trouvé un rapport variable (1,47 à 5,16 %). E. GLEDITSCH, E. FOYON (6) et S. KLEMENTSEN (7) ont trouvé pour trois minéraux différents un rapport à peu près constant. Enfin

A. v. GROSSE (8) a trouvé un rapport constant. De mon côté, dès 1930, avant la publication des résultats de GROSSE, sur la demande de Mme P. CURIE, j'ai repris cette étude, pour éclaircir ce point important.

En ce qui concerne les méthodes employées, les auteurs précédents ont presque tous (sauf A. v. Grosse) employé le tantale comme entraîneur, étant donné que le tantale est l'homologue inférieur du protactinium dans la table périodique des éléments. Le procédé chimique utilisé pour l'extraction du protactinium était tiré principalement d'un travail de A. S. RUSSELL et W. P. WIDDOWSON (9) sur la mesure des activités relatives des radioéléments dans la pechblende. Il est résumé brièvement comme suit : « Le minerai est traité par l'acide nitrique dilué ; la solution séparée par filtration. Le résidu additionné de 10 à 20 milligrammes de pentoxyde de tantale est fondu avec de la potasse. La masse fondue et refroidie est dissoute dans l'eau, et la solution alcaline est ajoutée à la solution principale. On ajoute quelques centimètres-cubes d'acide sulfurique dilué et on neutralise par l'ammoniaque. A l'ébullition, l'oxyde de tantale est précipité avec le protactinium. »

(5) WILDISH, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, p. 163 (1930).

(6) GLEDITSCH et FOYON, *Comptes-rendus*, 194, p. 1571 (1932).

(7) GLEDITSCH et KLEMENTSEN, *Comptes-rendus*, 194, p. 1731 (1932).

(8) GROSSE, *Phy. Rev.*, 42, p. 565 (1932).

(9) RUSSELL et WIDDOWSON, *Phil. Mag.*, 46, p. 920 (1923).

A. v. GROSSE (10) seul à utilisé le zirconium comme entraîneur du protactinium. Sa méthode consiste à dissoudre quelques grammes de minerai dans l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique, à ajouter une centaine de milligrammes de ZrO_2 sous forme de nitrate ou d'oxychlorure et à précipiter le $\text{P}^{2+} \text{O}_7^{2-} \text{Zr}$ par l'acide phosphorique.

Nous avons vérifié nous même la méthode de Grosse au phosphate de zirconium. Elle est d'un maniement facile et donne de bons résultats. La divergence des résultats obtenus par GROSSE et WILDISH est dûe probablement à l'imperfection des méthodes employées par ce dernier. Car, si la totalité du protactinium n'est pas extraite du minerai, s'il y a des pertes plus ou moins grandes au cours des purifications, et si l'élimination des traces d'impuretés radioactives à vie longue est imparfaite, on obtiendra nécessairement un rapport protactinium/uranium variable.

Il est certain que l'analogie des propriétés chimiques entre le tantale et le protactinium n'est pas aussi étroite que celle qui existe entre le baryum et le radium. Le protactinium a ses réactions propres, différentes de celles de tantale aussi bien que de celles de zirconium. Mais si on choisit judicieusement les méthodes d'extraction et de purification, en n'utilisant que des réactions qui ne réalisent pas une séparation entre le protactinium et son entraîneur, on devra trouver avec le tantale le même résultat qu'avec le zirconium. C'est en partant de ce point de vue que nous avons repris ces recherches en utilisant le tantale.

La grande difficulté du dosage du protactinium dans les minerais radioactifs est sa purification. Nous nous sommes efforcés d'établir des méthodes qui débarrassent l'oxyde de

(10) GROSSE, *loc. cit.*

tantale protactinifère de toutes impuretés tant radioactives qu'inactives, sans entraîner la perte de l'oxyde de tantale ou du protactinium. Nous avons dû nous assurer aussi que la totalité du protactinium contenu dans l'échantillon à analyser peut être extraite.

Supposons que le rapport du protactinium à l'uranium soit constant dans les minéraux. Nous serons alors en présence d'un autre problème important : celui de déterminer ce qu'on appelle « le rapport de bifurcation » de la famille de l'actinium à la famille de l'uranium-radium. Dans l'hypothèse d'une dérivation de l'actinium à partir de UII, ce rapport représentera le pourcentage des atomes de UII se transformant en la famille de l'actinium. Dans l'hypothèse d'une origine indépendante de l'actinium, ce ne sera plus à proprement parler un rapport de bifurcation, mais il représentera le nombre des atomes de protactinium transformés pour cent atomes de UI désintégrés dans l'unité de temps. Ce sera aussi le même nombre pour les atomes de l'actino-uranium, étant donné qu'à l'état d'équilibre de régime, le nombre des atomes détruits dans l'unité de temps est le même pour les dérivés et pour la substance-mère. C'est donc une constante très importante à connaître.

O. HAHN et L. MEITNER (11) ont trouvé un rapport égal à 3 % pour la pechblende, St MEYER (12) 4,2 %, A. S. RUSSELL et W. P. WIDDOWSON (13) 2,9 % (voir bibliographie ancienne plus complète dans St MEYER et E. v. SCHWEIDLER, *Radioaktivität*, 1927), E. GLEDITSCH et ses collaborateurs (14) 2,7 à 3,3 %, enfin A. v. GROSSE (15) 4 %.

(11) HAHN et MEITNER, *Phy. Z.*, 20, p. 529 (1919).

(12) St MEYER, *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, 129, p. 483 (1920).

(13) RUSSELL et WIDDOWSON, *loc. cit.*

(14) GLEDITSCH et FOYON, GLEDITSCH et KLEMENTSEN, *loc. cit.*

(15) GROSSE, *loc. cit.*

Pour faire cette détermination, les auteurs anciens ont fait des mesures d'ionisation, sur des préparations de couches minces de protactinium et d'uranium de façon que l'absorption des rayons α soit négligeable. La technique de préparation de ces couches minces utilisée jusqu'ici consiste toujours à broyer très finement la substance avec un liquide organique volatil (souvent le chloroforme) dans un mortier d'agate, et à étaler la pâte obtenue sur un disque métallique. Cette technique ne nous semble pas suffisante. Sur les conseils de Mme P. CURIE, nous avons commencé en collaboration avec M. Marcus FRANCIS une étude approfondie de cette question. Les résultats feront l'objet d'une publication ultérieure. Pour le travail qui nous occupe ici, nous nous bornons à faire des mesures en valeur relative avec des couches épaisses.

Pour la clarté de l'exposé, nous divisons ce mémoire en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, nous parlerons de quelques propriétés chimiques du pentoxyde de tantale qui sont nécessaires à connaître pour le maniement de ce corps. La chimie du tantale est assez mal connue ; dans le but de récupérer tout le pentoxyde de tantale mis en œuvre, nous avons dû dans certains cas faire une étude spéciale, les données dans la littérature chimique étant souvent incomplètes, même contradictoires. Dans le deuxième chapitre, nous traiterons la méthode de mesure des préparations de protactinium et les méthodes de purification qui constituent la partie principale de notre travail. Dans le troisième chapitre, nous indiquerons les méthodes de traitements des minerais en vue de l'extraction totale du protactinium. Dans le quatrième chapitre, nous ferons un exposé détaillé des résultats obtenus pour les quelques minéraux étudiés. Enfin un résumé-conclusion donnera un aperçu général des faits acquis dans nos recherches.

Ces recherches ont été effectuées à l'Institut du Radium de Paris, sous la haute direction de Mme P. CURIE. Je tiens à lui exprimer ici tous mes sentiments de reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et les conseils éclairés qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse une pensée émue à la mémoire de mon camarade de travail et ami, François REYMOND, disparu prématurément dans des circonstances tragiques. Il m'a beaucoup aidé, de la façon la plus franche et la plus amicale, et nous avons établi en commun une partie des méthodes de purification du protactinium. Sa mort est cruellement ressentie par tous ceux qui l'ont connu à l'Institut du Radium et constitue une grande perte pour les recherches qu'il poursuivait sur le protactinium.

Je remercie Mlle M. LEBLANC pour son concours dans les mesures des courants d'ionisation produits par nos préparations. Son aide nous a été précieuse, pour éviter la contamination de la salle de mesures, par les poussières radioactives qui auraient pu y être transportées de la salle de manipulations.

Enfin, je tiens à remercier l'Institut franco-chinois de Lyon qui m'a assuré les moyens matériels pour poursuivre mes études.

CHAPITRE PREMIER

**Quelques Propriétés Chimiques
du Pentoxyde de Tantale***1. — Action des acides minéraux*

Le pentoxyde de tantale calciné est insoluble dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique. Il se dissout lentement à chaud dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide sulfurique.

L'oxyde de tantale fraîchement précipité se dissout instantanément dans très peu d'acide fluorhydrique dilué.

2. — Fusion au bisulfate alcalin et hydrolyse

Si on fond l'oxyde de tantale avec du bisulfate de sodium ou de potassium dans un creuset de platine ou de silice, on obtient une masse fondue absolument claire. Si on laisse refroidir et reprendre par l'eau maintenue à l'ébullition pendant quelques temps, tout l'oxyde de tantale est précipité par hydrolyse.

3. — Réaction de précipitation par l'ammoniaque

Le tantale en solution d'acides minéraux est complètement précipité par un léger excès d'ammoniaque à l'ébullition, sauf dans le cas de solution fluorhydrique, où le tantale n'est pas précipitable complètement par l'ammoniaque.

D'ailleurs en ce cas, le précipité d'hydrate obtenu est difficile à filtrer et à laver, il tend à passer à travers le filtre en devenant colloïdal.

4. — *Volatilisation du fluorure*

Si on évapore à sec une solution de tantale dans l'acide fluorhydrique, puis calcine modérément, on a une perte en poids pouvant atteindre 15 % du poids initial, par suite de la volatilisation du fluorure de tantale.

Dans le but de récupérer tout l'oxyde de tantale de la solution fluorhydrique, nous avons fait en collaboration avec M. F. REYMOND (16) une étude spéciale. Nous avons constaté que, comme l'ont indiqué ROSE et MARIGNAC, il est nécessaire d'ajouter à la solution fluorhydrique de l'acide sulfurique pour empêcher la volatilisation du tantale. Mais après calcination, l'oxyde de tantale est si fortement collé sur les parois de la capsule de platine qu'il est impossible de l'en détacher quantitativement. Certains auteurs ont suggéré qu'on peut ajouter une petite quantité d'oxyde ferrique et après calcination, traiter dans la capsule par de l'acide chlorhydrique à chaud qui dissoudra le fer. Nous avons constaté qu'on ne peut, non plus, de cette manière avoir une récupération quantitative de tantale. De plus, l'oxyde de tantale calciné retient si fortement le fer qu'on n'arrive pas à le dissoudre complètement par l'acide chlorhydrique chaud. Nous avons amélioré la méthode de la manière suivante :

Le principe consiste à éliminer l'acide fluorhydrique par évaporation en présence d'acide sulfurique, puis précipiter l'hydrate de tantale par l'ammoniaque dans la liqueur

(16) François REYMOND et TCHENG DA-TCHANG, Comptes-rendus, 195, p. 144 (1932).

sulfurique. A la solution fluorhydrique de tantale (0,2 gm. de $Ta^2 O^5$ environ), on ajoute une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré et l'on chasse la majeure partie de l'eau et de l'acide fluorhydrique au bain-marie. On termine par un chauffage au bain de sable jusqu'au dégagement de fumées blanches d'acide sulfurique. Il se produit déjà une précipitation d'acide tantalique hydrolysé, que l'on achève par addition d'ammoniaque dans la liqueur sulfurique refroidie et diluée. L'acide tantalique ainsi obtenu se laisse facilement filtrer et laver et peut être récupéré quantitativement.

5. — *Dissolution de l'oxyde de tantale dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée*

L'oxyde de tantale sec ou calciné est insoluble dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, mais le gel de l'hydrate tantalique fraîchement préparé s'y dissout à chaud. La solubilité est néanmoins assez faible. On opère de la manière suivante :

L'oxyde de tantale est fondu dans du bisulfate de sodium. On reprend la masse refroidie par l'eau et on fait bouillir. L'oxyde de tantale s'hydrolyse et précipite. On filtre et lave complètement avec de l'eau chaude. L'hydrate de tantale est dissous sur filtre avec aussi peu que possible d'acide fluorhydrique dilué. On recueille la solution fluorhydrique dans un becher contenant de l'ammoniaque qui reprécipite la plus grande partie de l'hydrate de tantale. On lave ce précipité par décantation pour enlever le fluorure. Finalement, on obtient un gel d'acide tantalique qui ne se laisse plus laver et filtrer. Dans un petit becher chauffé doucement sur une plaque d'amiante, on verse quelques centimètres-cubes d'acide sulfurique dilué de moitié d'eau et

additionné de quelques gouttes de perhydrol (contenant 30 % en poids de $H^2 O^2$). A ce mélange, on ajoute goutte à goutte la solution colloïdale de tantale en agitant. La dissolution du gel tantalique se fait lentement. Quand on voit que le mélange d'acide sulfurique et de perhydrol ne dissout plus le gel tantalique, on laisse refroidir et on ajoute une nouvelle quantité de mélange en question. On chauffe de nouveau, ce mélange redevient capable de dissoudre le gel tantalique. On arrive à préparer une solution à 1 % de pentoxyde de tantale, contenant 10 % d'acide sulfurique. Cette solution est instable, le gel de tantale précipite à la longue, par suite de la décomposition de l'eau oxygénée.

CHAPITRE II

Mesure et Purification des Préparations de Protactinium

I. - Mesure

PRINCIPE : Nous faisons des mesures de comparaison en utilisant le rayonnement α du protactinium. Les activités sont comparées à celle d'un disque étalon de l'oxyde vert d'uranium $U^3 O^8$ dans un électroscope de type courant.

TECHNIQUE : Nous utilisons toujours le même poids de substance, étalée uniformément sur des disques de même diamètre, le disque étalon d'oxyde d'uranium ayant aussi le même diamètre.

Nous nous sommes assurés que deux disques préparés avec la même substance active donnent à l'électroscope la même activité et qu'en re préparant une seconde fois le même disque, on retrouve la même activité. Les mesures sont ainsi assurées d'être tout à fait comparables.

Les disques que nous utilisons sont en laiton, ayant un diamètre de 2 cm. 5 et un bord de 1 mm. de haut. La poudre de pentoxyde de tantale active (1 décigramme) est très finement broyée dans un petit mortier d'agate, avec du chloroforme. La pâte ainsi obtenue diluée avec un peu de chloroforme est versée sur le disque de laiton. On donne de petites secousses au disque pour que la pâte puisse s'étaler uniformément. On doit faire attention à ce que la surface du disque soit uniformément couverte et qu'il n'y ait pas de substance sur les bords. La couche humide est laissée

sée à sécher dans l'air ; par évaporation du chloroforme, nous obtenons une couche unie et bien adhérente.

L'électroscope utilisé est un électroscope Danne à feuille d'aluminium. La chambre d'ionisation surmonte la cage de l'électroscope. On pose le disque à mesurer sur un plateau au milieu de la chambre et on charge l'électroscope avec un bâton d'ébonite par un bouton extérieur. Le mouvement de la feuille est observé toujours dans le même intervalle de divisions de l'échelle, au moyen d'un microscope. On compare les temps que met la feuille à parcourir cet intervalle. Les activités sont inversement proportionnelles aux temps.

Le mouvement propre de l'appareil, c'est-à-dire le courant d'ionisation naturelle en l'absence des préparations actives se mesure par 40 minutes pour 5 divisions. Le disque étalon d'oxyde d'urane donne un courant de l'ordre de 40 secondes dans le même intervalle de l'échelle. Nos préparations de protactinium produisent un courant d'ionisation se mesurant en 2 ou 3 minutes pour 5 divisions, leurs activités sont donc de l'ordre de quelques dixièmes (en prenant l'activité du disque d'oxyde d'urane comme unité).

EXEMPLE D'UN CALCUL : Supposons que l'une de nos préparations de protactinium donne un courant d'ionisation se mesurant par 2 minutes pour 5 divisions. En prenant le mouvement propre de l'électroscope égal à 40 minutes, le mouvement que donne le disque d'oxyde d'urane égal à 40 secondes, nous aurons pour l'activité a de notre préparation :

$$a = \frac{\frac{1}{2 \times 60} - \frac{1}{40 \times 60}}{\frac{1}{40} - \frac{1}{40 \times 60}} = \frac{\frac{1}{120} - \frac{1}{2400}}{\frac{1}{40} - \frac{1}{2400}} = 0,322$$

PRODUIT D'ACTIVITÉ : Suivant la nature du minerai et sa teneur en uranium, nous en prenons une quantité plus ou moins grande pour doser l'uranium et le protactinium. Afin de comparer plus facilement la richesse en protactinium des différents minerais, nous considérons le produit d'activité pour un gramme de minerai. C'est le nombre obtenu en divisant le produit de l'activité de la préparation a par son poids p , par le nombre de grammes de minerai utilisé q , soit $\frac{p \times a}{q}$. On comprendra facilement que pour un même minerai, le produit d'activité par gramme de minerai doit rester inchangé, si on fait varier la quantité d'oxyde de tantale ou la quantité de minerai employée dans une analyse. Pour des minerais différents, la richesse en protactinium est proportionnelle à leur produit d'activité par gramme de minerai. Bien entendu, cette manière de calcul ne sera valable que, si les préparations d'oxyde de tantale et de protactinium sont pures et si les conditions de mesure sont identiques.

II. - Purification du pentoxyde de tantale

Une quantité de pentoxyde de tantale de l'ordre de 200 milligrammes est mélangée avec quelques grammes de minerai en vue de fixer le protactinium suivant des méthodes appropriées (ces méthodes seront décrites dans le chapitre suivant). Après le traitement, on sépare le pentoxyde de tantale et on le purifie tant au point de vue des substances inactives que des substances actives qui se trouvent dans le minerai et qui sont entraînées en même temps que le protactinium. Nous divisons donc nos méthodes de purification en deux catégories : A) Elimination des substances inactives ; B) Elimination des substances actives.

A. — *Elimination des substances inactives*

Les minerais radioactifs sont souvent très complexes. Ils contiennent en quantités pondérables (outre les deux éléments mères des radioéléments, l'uranium et le thorium), généralement le plomb, le fer, les métaux alcalino-terreux, les terres-rares et la silice. Tous ces corps pourraient se trouver avec l'oxyde de tantale. Nos méthodes de purification consistent dans les traitements suivants :

1) Fusion au bisulfate de sodium suivie de reprise par l'eau et d'hydrolyse.

2) Dissolution du gel dans l'acide fluorhydrique et l'évaporation à sec de la solution fluorhydrique en présence d'acide sulfurique.

Ces deux traitements sont en général suffisants. Si c'est nécessaire, on complète par l'opération suivante :

3) Traitement à l'eau régale.

Le pentoxyde de tantale (200 milligrammes environ) est fondu avec quelques grammes de bisulfate de sodium dans une capsule de platine ou de silice. On chauffe d'abord doucement, puis plus fort au rouge clair, de façon à obtenir une masse fondue absolument limpide. On maintient la fusion pendant quelques minutes et on laisse refroidir. On reprend par 300 cm³ d'eau et on fait bouillir pendant une demi-heure en agitant constamment avec une baguette de verre. L'oxyde de tantale s'hydrolyse et précipite. On filtre et on lave soigneusement avec de l'eau chaude pour enlever la totalité du sulfate de sodium, tandis que l'urane, le fer passent dans le filtrat. Sur le filtre, on a, outre l'acide tantallique, principalement la silice et des sulfates alcalino-terreux et de plomb. On transporte le filtre avec son contenu sur un entonnoir en platine. On y verse une solution de trois centimètre-cubes d'acide fluorhydrique à 40 %

dans vingt centimètre-cubes d'eau à froid. (On doit éviter d'employer un grand excès d'acide fluorhydrique qui provoquerait par ébullition prolongée la formation d'un sel basique insoluble de tantale). On recueille la solution fluorhydrique dans une capsule de platine en ajoutant une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré. Cette dissolution dans l'acide fluorhydrique laisse le thorium, les terres-rares et les sulfates insolubles sur le filtre. On évapore la liqueur fluosulfurique au bain-marie, ensuite au bain de sable jusqu'au dégagement des fumées blanches d'acide sulfurique, ce qui élimine la silice. On laisse refroidir et on dilue d'eau chargée de quelques centimètres-cubes d'ammoniaque. Le précipité d'hydrate tantalique est filtré et lavé avec de l'eau chaude. On sèche, calcine et pèse. La purification est ainsi terminée. On obtient en général une poudre d'oxyde de tantale parfaitement blanche.

Si on voit que le précipité d'hydrate tantalique n'est pas blanc, mais souillé par des traces de fer, de vanadium... etc. On complète la purification par un traitement à l'eau régale. Le précipité de tantale est, après lavage à l'eau, traité dans un petit becher avec 10 cm³ d'eau régale au bain-marie pendant un quart d'heure. On dilue d'eau et on laisse reposer pendant une demi-heure avant la filtration.

REMARQUE : Les méthodes précédentes sont applicables à tous les minéraux radioactifs, sauf évidemment à la classe des minéraux de niobotantalites (bétafite, euxenite... etc...). Cependant pour les minéraux qui contiennent du titane, il y a une difficulté. Car, ni l'hydrolyse après la fusion au bisulfate, ni la dissolution dans l'acide fluorhydrique, ni l'évaporation de la solution fluorhydrique en présence d'acide sulfurique ne séparent le titane du tantale. D'après les expériences de F. REYMOND que nous avons véri-

fiées ensuite, on peut séparer le titane du tantale, sans toucher au protactinium, de la manière suivante :

L'oxyde de tantale souillé de titane est fondu au bisulfate de sodium. La masse refroidie est reprise par l'eau. On ajoute environ trois grammes de salicylate de sodium (pour 0g,2 de $T^2 O^5$) et on fait bouillir pendant trois ou quatre heures. L'oxyde de titane se dissout en donnant une solution rouge orangée, tandis que le composé salicylique de tantale reste insoluble. On filtre et lave. Le résidu tantalique est séché et refondu au bisulfate. Pour avoir une séparation complète, il est nécessaire de répéter une seconde fois ces traitements.

CONTROLE

Nous devons contrôler si les méthodes de purification précédentes sont efficaces, si elles n'entraînent pas une perte de tantale et surtout du protactinium. A cet effet, nous avons fait les expériences suivantes :

1) Une préparation de tantale purifiée suivant les méthodes précédentes est mise sous forme d'hydrate tantalique par fusion au bisulfate et hydrolyse. Si on l'humecte avec du sulfure d'ammonium, elle ne noircit pas.

2) Mise en solution par l'acide fluorhydrique, elle ne donne pas de spectre des métaux alcalins ou alcalino-terreux, si on examine un fil de platine mouillé de cette solution à la flamme, à l'aide d'un spectroscope.

3) Une quantité connue du pentoxyde de tantale du même ordre de grandeur que celle employée couramment dans nos expériences a été soumise à la série des traitements de purification. Le poids a pu être retrouvé intégralement.

Le contrôle radioactif sera traité ensemble dans le paragraphe suivant.

B. — *Elimination des substances actives*

Dans les minerais anciens où l'uranium et le thorium sont en équilibre avec tous leurs dérivés, on trouve toutes ces substances radioactives. La plupart d'entre elles sont beaucoup plus actives que le protactinium. Il faut que la purification des préparations de protactinium soit très bien faite, pour que le dosage ait un sens.

En étudiant la liste des radioéléments, nous constatons qu'il y en a principalement trois à éliminer, à savoir le radium (avec ses isotopes), l'ionium (avec ses isotopes) et le polonium. Les autres ne sont pas à considérer, soit à cause de la courte durée de leur vie, soit à cause de leur séparation facile (uranium, radioplomb, actinium). Remarquons que les méthodes de purification décrites plus haut éliminent non seulement les corps inactifs, mais aussi certains corps actifs, elles ne sont cependant pas suffisantes pour la séparation quantitative du radium, de l'ionium et du polonium.

PRINCIPE DE NOTRE MÉTHODE DE PURIFICATION RADIOACTIVE (17). La méthode consiste à maintenir le tantale et le protactinium en solution fluosulfurique, à ajouter de petites quantités d'entraîneurs des trois impuretés radioactives considérées : le baryum pour le radium, le thorium pour l'ionium et le sélénium pour le polonium et à séparer ensuite les précipités de ces substances. Nous allons traiter chacun de ces cas séparément.

1. — *Séparation du radium.*

WILDISH (18), GLEDITSCH (19) et d'autres ont séparé le radium en se basant sur la propriété de ce corps de n'être

(17) TCHENG DA-TCHANG, *Comptes-rendus*, 193, p. 167 (1931).

(18) WILDISH, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, p. 163 (1930).

(19) GLEDITSCH et FOYON, *Comptes-rendus*, 194, p. 1571 (1932).

pas précipité par l'ammoniaque. Ils précipitent le tantale protactinifère en solution fluorhydrique par l'ammoniaque, et répètent la dissolution dans l'acide fluorhydrique et la reprécipitation par l'ammoniaque un certain nombre de fois.

Nous avons vérifié que cette méthode sépare bien le radium, mais elle comporte deux graves défauts :

a) Perte en tantale : L'oxyde tantalique en solution fluorhydrique ne précipite pas complètement par un excès d'ammoniaque. De plus l'hydrate tantalique obtenu devient colloïdal par lavage et par suite difficile à manipuler.

b) Perte en protactinium : D'après GROSSE (20) le protactinium en solution fluorhydrique ne précipite pas complètement par l'ammoniaque. Il y a perte de protactinium dans la solution fluoammoniacale en proportion plus ou moins grande suivant les quantités d'acide fluorhydrique et d'ammoniaque. Nous avons constaté qu'il se produit de plus, sur le mélange de protactinium et de tantale, un important fractionnement. L'hydrate tantalique précipité est appauvri en protactinium, tandis que la portion restée en solution fluoammoniacale s'en est enrichie. Ayant en possession une assez grande quantité de tantale protactinifère nous avons pu faire l'essai suivant (en collaboration avec F. REYMOND) (21) :

Une solution de tantale et de protactinium dans l'acide fluorhydrique est précipitée par un excès d'ammoniaque. Nous recueillons un gel d'hydrate de tantale qui desséché et calciné pèse 102 grammes. Son activité est égale à 3 (par rapport à celle de $U^3 O_8$), le produit d'activité est donc

(20) GROSSE, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, p. 1742 (1930).

(21) F. REYMOND et TCHENG DA-TCHANG, *Comptes-rendus*, 195, p. 144 (1932).

égal à $3 \times 102 = 306$. Après ébullition pour chasser l'excès d'ammoniaque, le filtrat fluoammoniacal est additionné d'acide sulfurique et concentré jusqu'à fumées blanches. On laisse refroidir et reprendre par l'eau et l'ammoniaque. Nous recueillons ainsi un précipité d'hydrate de tantale qui desséché et calciné pèse 15 grammes et son activité est 13. Le produit d'activité est $13 \times 15 = 195$. Il est donc resté en solution 38,9 % de protactinium et 12,8 % de l'oxyde de tantale.

Ainsi, cette précipitation par l'ammoniaque de la solution fluorhydrique de tantale ne convient pas du tout. Nous avons employé le sulfate de baryum dans des conditions convenables pour entraîner le radium.

Nous profitons de la circonstance qui nous est offerte, la fusion de l'oxyde de tantale dans du bisulfate de sodium, en ajoutant une dizaine de milligrammes de sulfate de baryum. Après la fusion, hydrolyse de la masse fondue refroidie, filtration, lavage et dissolution du gel d'acide tantalique dans l'acide fluorhydrique dilué, on a le sulfate de baryum insoluble séparé.

Pour compléter la séparation du radium, on peut dans la solution fluorhydrique de tantale additionné d'acide sulfurique, ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate de baryum à 1 %. Le sulfate de baryum précipite immédiatement. On chauffe au bain-marie et on laisse déposer pendant un certain temps. Puis on filtre sur un tout petit entonnoir en platine. Le précipité est lavé avec une solution d'acide fluorhydrique à 1 %.

Notons que la méthode que nous adoptons ici est tout à fait semblable à celle qu'a établie Mme P. CURIE (22) pour

(22) M^{me} P. CURIE, Comptes-rendus, 180, p. 208 (1925).

le dosage du radium dans les minéraux d'urane contenant du niobium, du tantale ou du titane.

2. — *Séparation de l'ionium.*

L'ionium, isotope du thorium, possède la propriété d'être insoluble dans l'acide fluorhydrique. La séparation de l'acide tantalique du sulfate de baryum par dissolution dans l'acide fluorhydrique, sépare en même temps l'ionium fixé sur le résidu insoluble.

Pour compléter cette séparation, on peut comme l'ont fait HAHN et MEITNER (23) ajouter dans la solution fluorhydrique de tantale quelques gouttes d'une solution de nitrate de thorium à 1 %. On chauffe au bain-marie, on dilue d'eau et on filtre pour séparer le fluorure de thorium insoluble. On lave avec une solution d'acide fluorhydrique à 1 %.

Naturellement il est inutile d'ajouter du nitrate de thorium dans le cas où le minerai traité contient du thorium en quantité pondérable.

3. — *Séparation du polonium (24)*

Le polonium possède la propriété d'être volatil et soluble dans les acides. Nous avons constaté que la calcination de l'acide tantalique et le traitement à l'eau régale éliminent sûrement la plus grande partie du polonium, mais il est impossible de cette manière de le séparer complètement. Comme au cours de l'analyse, l'oxyde de tantale se trouve toujours en solution fluorhydrique, nous avons donc cherché un entraîneur du polonium dans ce milieu. Nous nous sommes basés sur la propriété bien connue du polo-

(23) O. HAHN et L. MEITNER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 52, p. 1812 (1919).

(24) F. REYMOND et TCHENG DA-TCHANG *C. R.* 195, p. 144 (1931).

nium d'être facilement précipité par un agent réducteur. Et nous avons employé l'acide sulfureux en présence de sélénium dont les propriétés sont voisines de celles du polonium.

Dans la solution fluorhydrique de tantale, on ajoute quelques gouttes d'une solution à 10 % d'acide sélénieux, puis un léger excès d'une solution de bisulfite de sodium. Le sélénium précipite. On chauffe au bain-marie et on laisse le précipité se rassembler ; il se laisse filtrer facilement. On lave avec une solution fluorhydrique à 1 %.

Au lieu d'employer le bisulfite de sodium comme agent réducteur, il est avantageux d'employer le sulfate d'hydrazine dont l'excès s'élimine facilement par calcination, tandis que la séparation du sel de sodium d'avec l'acide tantalique exige un lavage prolongé.

Il faut noter que la solution fluorhydrique de tantale et de protactinium doit contenir très peu d'acide fluorhydrique libre pour que la précipitation du sélénium soit complète.

Pour compléter la séparation du polonium, on répète l'entraînement par le sélénium deux ou trois fois.

REMARQUE : En pratique, nous avons pu simplifier les opérations ; nous avons constaté qu'il n'y a aucun inconvénient à faire la précipitation des trois corps entraîneurs (SO_4 Ba, F^+ Th, Se) dans la solution fluorhydrique de tantale en même temps et de les filtrer ensemble. Comme nous avons employé dans chacun des trois cas de très petites quantités de matière, le précipité total n'est pas volumineux et se laisse filtrer et laver facilement.

CONTROLE RADIOACTIF

Nous devons contrôler si les méthodes de purification décrites plus haut enlèvent bien toutes les impuretés radioactives, et si elles n'entraînent pas la perte en protactinium.

Pour cela, nous avons adopté une méthode de travail dont le principe est le suivant :

Nous opérons sur une préparation de tantale protactinifère purifiée suivant nos méthodes. Et nous lui faisons encore subir plusieurs fois de suite les mêmes processus de purification, sans nous soucier s'il y a ou non perte du protactinium. Nous contrôlons l'activité de cette préparation au cours du temps. Vu la longue durée de vie du protactinium et la durée de vie assez longue de son produit de désintégration (l'actinium), l'activité d'une préparation pure de protactinium doit rester constante pendant un intervalle de temps égal à un mois par exemple. Si la préparation contient du radium, son activité augmentera, si elle contient du polonium, son activité diminuera. Sur cette préparation ainsi purifiée et contrôlée, nous allons maintenant étudier une à une les diverses réactions employées dans la purification. Si les méthodes de purification sont bonnes, les précipités des entraîneurs ajoutés et séparés ensuite dans les diverses réactions doivent être inactifs, et l'activité initiale de la préparation de protactinium doit être retrouvée intégralement dans chaque cas.

1. — *Fusion au bisulfate alcalin et hydrolyse.*

Pour voir plus facilement si le protactinium passe ou non dans la solution sulfurique, nous mélangeons une dizaine de milligrammes d'oxyde ferrique avec le pentoxyde de tantale protactinifère soumis à l'expérience. La fusion au bisulfate de sodium et l'hydrolyse, ont lieu suivant la méthode ordinaire. Nous avons ainsi une solution sulfurique de fer. Le fer est ensuite précipité par l'ammoniaque en excès. Le précipité d'hydrate ferrique est recueilli sur un filtre, lavé, desséché et mesuré à l'électroscope. Il est tout à fait inactif, ce qui prouve que le protactinium n'est pas

passé en solution sulfurique. On peut aussi faire l'expérience d'une façon plus directe en évaporant la solution sulfurique après hydrolyse à sec et en examinant à l'électroscope le résidu obtenu.

2. — *Evaporation à sec de la solution fluorhydrique en présence d'acide sulfurique.*

Pour revenir à l'oxyde de tantale qui est la forme habituelle du dosage à partir de sa solution fluorhydrique, la manière la plus simple serait de précipiter par l'ammoniaque. C'est cette méthode que nous avons employée au début de nos recherches. La négligence de vérifier la perte possible du protactinium dans la solution fluoammoniacale nous a fait perdre plusieurs mois de temps. Les expériences ultérieures ayant démontré l'imperfection de la précipitation de tantale protactinifère par l'ammoniaque en solution fluorhydrique, comme nous l'avons expliqué plus haut, nous conduisent à adopter la méthode suivante : Evaporation à sec de la solution fluorhydrique en présence d'acide sulfurique. Nous ne revenons pas sur les détails opératoires qui ont été exposés plus haut. Nous avons pu vérifier que cette méthode ne cause ni la perte de tantale, ni la perte de protactinium.

3. — *Traitement à l'eau régale.*

Comme dans l'expérience (1), nous ajoutons une petite quantité d'oxyde ferrique, sous forme de perchlorure, à la solution fluosulfurique de tantale protactinifère. Après évaporation à sec de la solution, nous additionnons de l'eau et de l'ammoniaque. Le précipité est filtré et lavé soigneusement. Transportons ensuite le précipité dans un petit becher avec une dizaine de centimètres-cubes d'eau régale et chauffons au bain-marie pendant un quart

d'heure. L'hydrate ferrique se dissout, tandis que le tantale reste insoluble. La solution acide de fer après séparation de l'acide tantalique par filtration est précipitée par l'ammoniaque. Le précipité ferrique calciné, mesuré à l'électroscope se montre inactif et l'activité de la préparation de protactinium est retrouvée intégralement.

4, 5, 6. — *Réaction d'entraînement du radium par le sulfate de baryum, de l'ionium par le thorium et du polonium par le sélénium.*

Nous avons pu constater dans chaque cas que la séparation de l'impureté radioactive en question est complète (le précipité final obtenu est inactif) et que l'activité de la préparation de protactinium peut être retrouvée intégralement. Il est bien entendu qu'on doit employer de très petites quantités de matière pour éviter l'absorption de Pa-Ta par le précipité, et qu'on doit laver soigneusement celui-ci avec de l'acide fluorhydrique dilué.

CHAPITRE III

Traitement des Minerais

Le problème consiste à mettre l'oxyde de tantale en contact intime avec les éléments du minerai en vue de l'extraction totale du protactinium contenu dans l'échantillon à analyser.

En général, il y a deux méthodes pour mélanger intimement une substance avec une autre, à savoir :

- 1) Voie sèche par fusion d'ensemble.
- 2) Voie humide par mélange de deux substances mises à l'état de dissolution. De là résultent deux méthodes qui nous occupent ici.

1) Fusion du minerai avec l'oxyde de tantale dans du bisulfate de potassium et séparation de l'oxyde de tantale par hydrolyse.

2) Dissolution du minerai dans l'acide sulfurique additionné d'acide nitrique, mélange de la solution du minerai avec une solution d'oxyde tantalique dans l'acide sulfurique et l'eau oxygénée, et séparation de l'oxyde de tantale par chauffage modéré ou par passage d'un courant de gaz sulfureux. Nous allons traiter ces deux méthodes en détail.

I. — *Méthode de fusion*

La méthode de fusion du bisulfate a été appliquée par O. HAHN et L. MEITNER (25) dans leurs recherches classiques sur le protactinium.

Le minerai (quelques grammes) doit être très finement

(25) O. HAHN et L. MEITNER, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 52, p. 1812 (1919).

pulvérisé et pesé. On prend une quantité connue de pentoxyde de tantale. Après des essais préliminaires, la quantité de pentoxyde de tantale employée qui nous semble la meilleure, tant au point de vue de sa récupération qu'au point de vue de l'extraction du protactinium, était de 150-200 milligrammes. Le tout est fondu avec 15 grammes de bisulfate de potassium dans un creuset de silice. On a employé le bisulfate de potassium, parce qu'il fond à une température plus haute que le sel de sodium et qu'il peut être maintenu plus longtemps à l'état fluide. Une bonne fusion est de la plus haute importance pour la réussite du dosage. On procède de la manière suivante :

Le bisulfate de potassium est d'abord porté à la fusion par un feu modéré. Puis on ajoute petit à petit le pentoxyde de tantale à l'aide d'une spatule, on chauffe jusqu'à ce que tout le pentoxyde soit dissous. On ajoute ensuite le minerai par petites portions, tout en chauffant doucement. A la fin on chauffe plus fort en agitant le creuset avec une pince en nickel. La fusion est bien faite, si on voit que tout le minerai est attaqué et si la masse fondue est absolument claire. Si avant d'atteindre ce résultat, la masse n'est plus fluide, par suite du départ d'acide sulfurique, on laisse refroidir et on additionne d'une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré pour refaire une fusion.

La masse fondue refroidie est mise à digérer dans de l'eau chaude. Le culot se détache facilement du fond du creuset par des coups de pissette d'eau chaude. On ajoute encore de l'eau pour avoir un volume de 500 c. c. environ et on fait bouillir pendant une demi-heure tout en agitant avec une baguette de verre pour éviter des sursauts brusques. Après avoir laissé reposer pendant un certain temps, on filtre et on lave soigneusement avec de l'eau chaude. On

a alors un résidu A et une solution B qu'on va traiter séparément.

TRAITEMENT DU RÉSIDU A : Le résidu A se compose surtout de la totalité de l'oxyde de tantale ajouté, de la silice, des sulfates alcalinoterreux et de plomb. On transporte le filtre humide avec son contenu sur un entonnoir en platine et on verse dessus quelques centimètres-cubes d'acide fluorhydrique à 40 % pour dissoudre l'acide tantalique. Le résidu resté sur le filtre est lavé complètement avec de l'eau légèrement fluorhydrique. On a maintenant une solution fluorhydrique de tantale *a* et un résidu *b*.

La solution fluorhydrique de tantale *a* recueillie dans une capsule de platine est additionnée d'une dizaine de gouttes d'acide sulfurique concentré et évaporée à sec au bain de sable. L'oxyde de tantale impur obtenu est soumis à la purification suivant les méthodes exposées plus haut. Il contient la majeure partie du protactinium existant dans l'échantillon analysé.

TRAITEMENT DE LA SOLUTION B : La solution B contient surtout l'urane et le fer avec le potassium. On précipite par un léger excès d'ammoniaque. On filtre, lave et sèche à l'étuve. Le filtrat ammoniacal ne contenant pas de protactinium est à rejeter. Le filtre avec son contenu d'uranate d'ammoniaque impur est brûlé ensemble et réuni au résidu *b*. Le tout est fondu au bisulfate de potassium avec une nouvelle quantité d'oxyde de tantale comme pour une attaque de minerai. Cette seconde préparation du Pa-Ta constitue la correction de la préparation principale résultant du traitement de A.

Par ces deux traitements, on a tout le protactinium du minerai, et celui-ci est surtout concentré dans la première préparation. Suivant que l'attaque du minerai par fusion

au bisulfate est plus ou moins bien faite, la correction est moins ou plus importante. En général, on a plus de 90 % de protactinium dans la première préparation.

CONTROLE

1) La solution d'urane et le résidu résultant de la seconde fusion au bisulfate sont traités en vue de rechercher s'ils contiennent encore du protactinium. L'expérience montre qu'ils n'en contiennent plus.

2) Une quantité de minerai est attaquée par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. La solution acide du minerai est précipitée par un excès d'ammoniaque. Le précipité et le résidu résultant de l'attaque aux acides du minerai sont réunis ensemble et traités par la méthode de fusion au bisulfate pour le dosage du protactinium. On trouve la même activité que dans le cas de la fusion directe du minerai. Cette expérience prouve que le protactinium en solution d'acides minéraux (sauf bien entendu l'acide fluorhydrique) est précipité entièrement par l'ammoniaque.

3) Nous avons pu vérifier que si on prend, par exemple, un poids double du minerai, le produit d'activité total est aussi doublé.

EXEMPLE : 3 grammes du pechblende noire du Congo belge sont fondus avec 0,180 gm. $Ta^2 O^5$ dans 15 grammes de bisulfate de potassium. La deuxième préparation est faite aussi avec la même quantité de $Ta^2 O^5$.

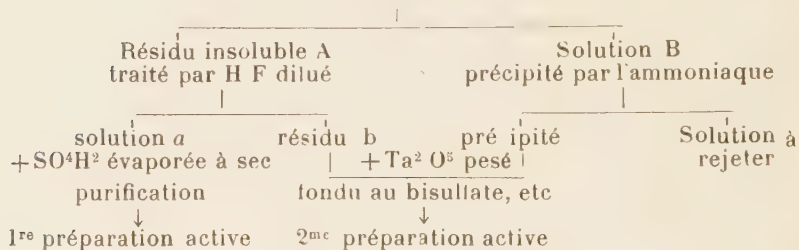
	Activité a	Poids de $Ta^2 O^5$ p	Produit d'activité $p \times a$
1 ^{re} préparation	0,325	0 gm. 180	0,0585
2 ^e préparation.....	0,028	0 gm. 180	0,0048
		Somme.....	0,0633

Le produit d'activité pour un gramme de minerai est $0,0633 = 21,1.10^{-3}$.

Schéma du traitement

Minerai + $Ta^2 O_5$ pesé

fondus au bisulfate, reprise par l'eau à l'ébullition
(hydrolyse)



II. — Méthode de dissolution

Le minerai (quelques grammes) est attaqué par 10 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide nitrique et d'acide sulfurique. On évapore à sec au bain-marie. On reprend par 50 cm³ d'eau. On a alors une solution sulfurique A et un résidu insoluble B qu'on filtre et lave.

TRAITEMENT DE A : La solution A qui contient tout l'uranium est réunie à l'eau de lavage précédente. On a en tout un volume d'environ 100 centimètres cubes. D'autre part, on prépare une solution d'acide tantalique à 1 % dans l'acide sulfurique et l'eau oxygénée. On en prend 20 cm³ (contenant 200 mgm. de $Ta^2 O_5$) et on ajoute à froid dans la solution A tout en agitant avec une baguette de verre. Après avoir laissé reposer pendant quelque temps, on chauffe au bain-marie pendant une heure. L'eau oxygénée se décompose et l'acide tantalique précipite en flocons blancs. On filtre et on lave. On a maintenant un précipité d'acide tantalique *a* et une solution *b*.

TRAITEMENT DE B : Le résidu B est constitué principalement par de la silice et des sulfate insolubles. Les deux filtres B et *a* avec leurs contenus sont séchés et réunis

ensemble, enfin brûlés dans une capsule de platine. On ajoute quelques grammes de bisulfate de sodium et on procède à une bonne fusion suivie des autres processus de purification. Cela constitue la première préparation active.

TRAITEMENT DE *b* : La solution *b* est réduite en volume par évaporation. On fait un nouvel entraînement de protactinium avec 15 cm³ de la solution d'acide tantalique. Le précipité d'acide tantalique obtenu est soumis à la purification comme plus haut. Il constitue la seconde préparation active, correction de la première.

CONTROLE

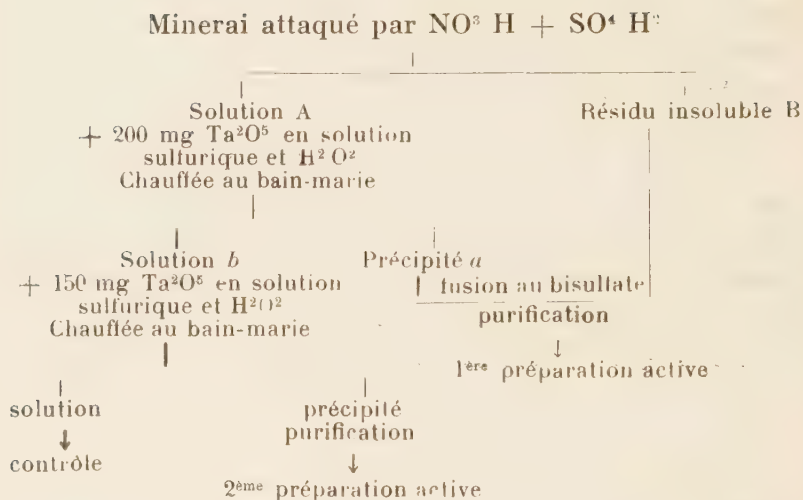
La solution qui reste après le second entraînement peut être encore traitée pour rechercher le protactinium. L'expérience montre qu'elle n'en contient presque plus. Par deux entraînements successifs, on a ainsi tout le protactinium du minerai. Nous avons pu aussi vérifier comme dans la méthode précédente, que pour un poids double du minerai, le produit d'activité est bien doublé.

EXEMPLE : 3 grammes de pechblende noire du Congo belge (du même échantillon que précédemment) sont traités. Le dosage du protactinium par la méthode de dissolution donne les résultats suivants :

	Activité <i>a</i>	Poids de Ta ₂ O ₅ <i>p</i>	Produit d'activité <i>p</i> × <i>a</i>
1 ^{re} préparation.....	0,296	0 gr. 200	0,0592
2 ^e préparation.....	0,026	0 gr. 150	0,0039
		Somme.....	0,0631

Le produit d'activité pour un gramme de minerai est de 21.10⁻³.

Schéma du traitement



REMARQUE : Les deux méthodes de traitement des minerais comme les méthodes de purification, sont très générales. Elles peuvent être appliquées à n'importe quel minerai. Dans certains cas, il est plus commode d'employer l'une plutôt que l'autre. Elles conduisent au même résultat pour un même minerai, comme on peut le voir dans les deux exemples donnés ci-dessus.

CHAPITRE IV

**Résultats du dosage du protactinium
et de l'uranium dans différents minerais**

Nous avons en tout analysé cinq minerais différents au point de vue de leur origine géographique et de leur âge géologique : deux pechblendes du Haut-Katanga (Congo belge, Afrique) dont l'une est un minerai de couche profonde, une pechblende de Pribram (Bohême, Europe), une autunite du Tonkin (Indochine, Asie) et une carnotite du Colorado (Etats-Unis d'Amérique).

Tous les échantillons de minerais sont choisis parmi les meilleurs morceaux compacts et non altérés. Ils sont, tout d'abord très finement pulvérisés au mortier et examinés pour la présence de tantale et de titane. On procède de la manière suivante :

On fond quelques grammes de minerai au bisulfate de sodium. Après reprise par l'eau chaude et hydrolyse prolongée, on filtre et on lave soigneusement pour enlever tout l'uranium et le fer. Le résidu est dissous dans l'acide fluorhydrique dilué. La solution fluorhydrique additionnée d'acide sulfurique est évaporée à sec. Sur le résidu, on refait une fusion au bisulfate. La masse fondue refroidie est reprise par l'eau froide. S'il y a du titane, l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée donnera

une coloration jaune. La recherche du tantale est opérée sur le produit d'hydrolyse dissous dans l'acide fluorhydrique dilué. On ajoute à la solution fluorhydrique du fluorure de potassium et on chauffe pour voir s'il se forme par refroidissement des cristaux de fluotantalate de potassium bien caractéristiques.

DOSAGE DE L'URANIUM

Nous avons dosé l'uranium gravimétriquement par deux méthodes : (1) Sous forme d'oxyde salin $U^3 O^8$, (2) Sous forme de pyrophosphate $P^2 O^7 (U O^2)^2$.

Les principes des deux méthodes sont bien connus, mais les détails opératoires diffèrent un peu suivant les auteurs. Nous indiquons la marche que nous avons suivie.

1. — *Méthode à l'oxyde salin $U^3 O^8$.*

C'est la méthode habituelle du dosage de l'uranium. Nous l'avons appliquée aux pechblendes. Le minerai (quelques décigrammes) finement pulvérisé est attaqué par l'acide chlorhydrique ou par l'eau régale. On évapore à sec au bain-marie pour insolubiliser la silice. La solution acide est précipitée par l'hydrogène sulfuré. On filtre les sulfures insolubles et on chasse l'hydrogène sulfuré en excès par ébullition. Après avoir neutralisé par l'ammoniaque, on ajoute une solution de carbonate d'ammonium et de sulfhydrate d'ammonium. On filtre et on lave avec de l'eau légèrement sulfhydrique. Le précipité de sulfures (surtout du fer) retient en général un peu d'uranium. On le redissout dans l'acide nitrique et on reprécipite par une solution de carbonate d'ammonium et de sulfhydrate d'ammonium. Le filtrat est rejoint à la solution principale. On décompose le carbonate d'ammonium par chauffage, on ajoute ensuite de l'acide nitrique et on fait bouillir

pour chasser tout l'acide carbonique. On précipite alors l'uranium par de l'ammoniaque fraîchement préparée. Le précipité d'uranate d'ammonium est lavé avec une solution de nitrate d'ammonium à 2 %. Il est séché, calciné et pesé à l'état de $U^3 O^8$. Il contient 84,81 % d'uranium-élément.

2. — *Méthode au pyrophosphate.*

Cette méthode convient particulièrement bien pour l'autunite et la carnonite. Car, on n'aura pas à faire des traitements spéciaux pour séparer l'acide phosphorique dans l'autunite et le vanadium dans la carnotite, ce qui est nécessaire, si on veut appliquer la méthode à l'oxyde $U^3 O^8$.

Le minéral est attaqué par l'eau régale dans le cas de l'autunite et par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique dans le cas de la carnotite. La solution acide est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium comme plus haut. Après avoir acidulé la solution et chassé l'acide carbonique par ébullition, on ajoute de l'ammoniaque et de l'acide acétique. On précipite à chaud l'uranium par le phosphate d'ammonium. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures et on filtre. On lave avec une solution de nitrate d'ammonium à 2 %. Le précipité est séché et calciné au rouge sombre. On obtient alors le phosphate vert que l'on transforme en pyrophosphate jaune $P^2 O^7 (UO^2)^2$ par addition d'acide nitrique et recalcination. Le pyrophosphate contient 66,81 % d'uranium-élément.

PECHBLENDES : Ce sont des uraninites non cristallines qui se présentent en masses noires. Leur composition est très complexe et très variable. Pour la pechblende du Haut-Katanga, on trouve une description et une analyse

complète dans le Bulletin de la Société chimique de Belgique (T. 32. 1923).

Ces minerais sont les plus riches en uranium. Le dosage du protactinium a été fait avec quelques grammes de minerai, par la méthode de fusion au bisulfate.

Pchblende du Congo belge (couche profonde)

Dosage de l'uranium :

Poids du minerai	Poids de U_3O_8	U %
0g,5620	0g,4850	73,2
0g,5755	0g,4946	72,9
0g,4530	0g,3900	73,0
Moyenne : 73,0		

Dosage du protactinium :

Poids du mineral	Poids de Ta ₂ O ₅	Activité	Produit d'activité	$\frac{p \times a}{q}$
q	p	a	$p \times a$	q
3 g	1) 0g,180	0,325	0,0585	21,2 . 10 ⁻³
	2) 0g,180	0,028	0,0050	
			0,0635	
3 g	1) 0g,200	0,296	0,0592	21,0 . 10 ⁻³
	2) 0g,150	0,026	0,0039	
			0,0631	
3 g	1) 0g,150	0,378	0,0567	20,9 . 10 ⁻³
	2) 0g,200	0,030	0,0060	
			0,0627	
Moyenne :				21,0 . 10 ⁻³

Pechblende du Congo belge (couche superficielle)

Dosage de l'uranium :

Poids du minerai	Poids de U_3O_8	U %
0g,4225	0g,3560	71,5
0g,4650	0g,3930	71,7
0g,4145	0g,3495	71,5
Moyenne : 71,5		

Dosage du protactinium :

Poids du minéral	Poids de Ta^{205}	Activité	Produit d'activité	$\frac{p \times a}{q}$
q	p	a	$p \times a$	q
3 g	1) 0g,145	0,39	0,0566	
	2) 0g,145	0,4	0,0058	
			0,0624	20,8 . 10 ⁻³
6 g	1) 0g,180	0,667	0,1200	
	2) 0g,180	0,013	0,0024	
			0,1224	20,4 . 10 ⁻³
3 g	1) 0g,170	0,308	0,0524	
	2) 0g,150	0,06	0,0090	
			0,0614	20,4 . 10 ⁻³
Moyenne : 20,5 . 10 ⁻³				

Pechblende de Pribram

Dosage de l'uranium :

Poids du minéral	Poids de U^{238}	U %
0g,5620	0g,3615	54,6
0g,5420	0g,3450	54,0
0g,5590	0g,3612	54,8
Moyenne : 54,5		

Dosage du protactinium :

Poids du minéral	Poids de Ta^{205}	Activité	Produit d'activité	$\frac{p \times a}{q}$
q	p	a	$p \times a$	q
3 g	1) 0g,180	0,252	0,0454	
	2) 0g,180	0,006	0,0010	
			0,0464	15,5 . 10 ⁻³
3 g	1) 0g,180	0,264	0,0475	
	2) 0g,180	0,0	0,0	
			0,0475	15,8 . 10 ⁻³
4 g	1) 0g,180	0,337	0,0606	
	2) 0g,180	0,012	0,0022	
			0,0628	15,7 . 10 ⁻³
Moyenne : 15,7 . 10 ⁻³				

AUTUNITE : C'est un phosphate hydraté d'uranyle et de calcium. Elle se présente sous forme de paillettes jaunes vert, très friables. Pour avoir un bon lot de minerai, il a été nécessaire de faire un triage à la pince, en choisissant les meilleurs cristaux et en rejetant les morceaux mélangés de mica et de silice. Ensuite on écrase les morceaux triés dans un mortier d'agate et on homogénéise la poudre obtenue. On a alors un échantillon uniforme et assez pur.

Le dosage de l'uranium a été fait par la méthode au pyrophosphate et celui du protactinium par la méthode de fusion au bisulfate.

Autunite du Tonkin

Dosage de l'uranium :

Poids du minerai	Poids de $P_2O_7 (UO_2)_2$	U %
0g,7000	0g,4970	47,4
0g,5075	0g,3562	46,9
0g,6186	0g,4334	46,8

Moyenne : 47,0

Dosage du protactinium :

Poids du minerai	Poids de Ta_2O_5	Activité	Produit d'activité	$\frac{p \times a}{q}$
q	p	a	$p \times a$	q
3g	1) 0g,170	0,212	0,0360	13,2 . 10 ⁻³
	2) 0g,170	0,022	0,0037	
			0,0397	
3g	1) 0g,170	0,234	0,0398	13,8 . 10 ⁻³
	2) 0g,170	0,010	0,0017	
			0,0415	
3g	1) 0g,180	0,207	0,0373	13,1 . 10 ⁻³
	2) 0g,180	0,011	0,0020	
			0,0393	

Moyenne : 13,4 . 10⁻³

CARNONITE : C'est un vanadate d'uranyle et de potassium, de couleur jaune.

Pour le dosage du protactinium, il y a grande difficulté

de séparer le vanadium du tantale, si on applique la méthode de fusion au bisulfate. Car, pendant l'hydrolyse, le vanadium précipite en grande partie avec l'oxyde de tantale, sous forme d'anhydride vanadique brun. Ni la fusion répétée au bisulfate, ni la dissolution dans l'acide fluorhydrique, ni le traitement à l'eau régale ne peuvent séparer complètement l'anhydride vanadique.

Nous avons réussi à éviter cette difficulté en appliquant la méthode de dissolution. Le minerai est attaqué par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. On ajoute dans la solution du minerai une solution de l'oxyde de tantale dans l'acide sulfurique et l'eau oxygénée. Par chauffage modéré, l'eau oxygénée est décomposée et l'oxyde de tantale précipite, tandis que le vanadium reste entièrement en solution. On filtre et on lave soigneusement le précipité tantalique. Sur la solution filtrée du minerai, on refait un second entraînement du protactinium avec une nouvelle quantité de solution tantalique.

Carnoïte du Colorado

Dosage de l'uranium :

Poids du minerai	Poids de P_2O_7 (UO_2) ²	U %
0g,7000	0g,4400	42,0
0g,7000	0g,4380	41,8
0g,6940	0g,4373	42,1
		Moyenne : 42,0

Dosage du protactinium :

Poids du minerai	Poids de Ta_2O_5	Activité	Produit d'activité	$p \times a$
q	p	a	$p \times a$	q
4 g	1) 0 g. 200	0,212	0,0424	12,3 . 10 ⁻³
	2) 0 g. 150	0,045	0,0068	
			0,0492	
4 g	1) 0 g. 190	0,232	0,0442	12,0 . 10 ⁻³
	2) 0 g. 150	0,026	0,0039	
			0,0481	
4 g	0g,250	0,197	0,0493	12,4 . 10 ⁻³
Moyenne :				12,2 . 10 ⁻³

REMARQUE : Dans la dernière analyse, on a employé $0^r,150$ de $Ta^2 O^5$ pour le premier entraînement, $0^r,100$ de $Ta^2 O^5$ pour le second entraînement, et on a réuni les deux précipités tantaliques ensemble pour la purification. C'est pourquoi on a seulement une préparation, au lieu de deux.

Tableau résumant les Résultats de l'Analyse

Minéral	Origine	Teneur en uranium	Produit d'activité par gramme de minéral	Rapport
Pechblende	Congo belge (couche profonde)	73,0 %	$21,0 \cdot 10^{-3}$	$0,288 \cdot 10^{-3}$
Pechblende	Congo belge (couche superficielle)	71,5 %	$20,5 \cdot 10^{-3}$	$0,287 \cdot 10^{-3}$
Pechblende	Pribram (Bohême)	54,5 %	$15,7 \cdot 10^{-3}$	$0,288 \cdot 10^{-3}$
Autunite	Tonkin	47,0 %	$13,4 \cdot 10^{-3}$	$0,285 \cdot 10^{-3}$
Carnotite	Colorado	42,0 %	$12,2 \cdot 10^{-3}$	$0,290 \cdot 10^{-3}$

D'après ces résultats de l'analyse, en faisant le rapport du produit d'activité par gramme de minéral à la teneur en uranium, on trouve un nombre qui est à peu près constant pour les différents minerais examinés avec une bonne précision. Comme le produit d'activité par gramme de minéral représente sa teneur en protactinium en valeur relative, nous voyons que le rapport des quantités de protactinium et d'uranium est constant pour les différents minerais.

CONCLUSION

Au cours de ces recherches, nous avons pu établir deux méthodes générales de traitements de minerais permettant d'extraire quantitativement le protactinium.

Au cours de l'étude des méthodes de purification du protactinium, nous avons pu mettre en évidence les réactions suivantes de cet élément en présence de l'oxyde de tantale :

1) Par fusion au bisulfate alcalin suivie d'hydrolyse, le protactinium précipite complètement avec l'oxyde de tantale.

2) Le protactinium se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique dilué comme l'oxyde de tantale.

3) Le protactinium et l'oxyde de tantale en solution fluorhydrique ne précipitent pas complètement par l'ammoniaque. Le protactinium se concentre dans le filtrat fluoammoniacal. En solution d'autres d'acides minéraux, il peut être précipité quantitativement par l'ammoniaque.

4) Le protactinium fixé sur l'oxyde de tantale n'est pas dissous par l'eau régale.

5) La solution fluorhydrique de protactinium et de l'oxyde de tantale, ne peut être évaporée à sec et calcinée sans perte, qu'en présence d'acide sulfurique.

6) Enfin, en solution sulfuro-fluorhydrique, on peut précipiter le baryum, le thorium et le sélénium sans entraîner le protactinium.

A l'aide des méthodes établies, nous avons analysé cinq minerais différents pour le dosage du protactinium et de

l'uranium. Le rapport des quantités de protactinium et de l'uranium est trouvé constant avec une bonne précision. Nous confirmons ainsi les résultats trouvés par A. v. GROSSE qui utilisait le zirconium comme entraîneur du protactinium.

Nous croyons qu'on peut considérer comme démontrée, la constance du rapport protactinium/uranium dans les minéraux anciens inaltérés.

Nos recherches et celles de GROSSE précisent les propriétés chimiques du protactinium, par ses réactions semblables à celles du tantale d'une part et du zirconium d'autre part.

La constance du rapport du protactinium à l'uranium dans des minéraux indépendamment des âges géologiques et des provenances est en accord avec le point de vue suivant lequel la famille de l'actinium dérive d'un nouvel isotope d'uranium indépendant de UI, et la proportion relative des éléments isotopiques des espèces chimiques est la même partout dans la nature.

N° 2316 Série A

N° 1447

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté Résultats expérimentaux sur les électrons positifs

Vu et approuvé :

Paris, le 16 Novembre 1933
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — Quelques propriétés chimiques de pentoxyde de tantale.....	16
CHAPITRE II. — Mesure et purification des prépara- tions de protactinium.....	20
CHAPITRE III. — Traitement des minerais.....	34
CHAPITRE IV. — Résultats du dosage du protactinium et de l'uranium dans différents minerais.....	41
CONCLUSION	49



